

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-132693
(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
C08K 3/02
C08K 5/3492
C08K 5/52
C08L 71/12

(21)Application number : 07-288846

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1995

(72)Inventor : KAWABE MASANAO
MATSDA TAKASHI
YONETANI KIICHI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant resin compsn. which does not contain a halogen compd., has a high degree of printability-coatability, and is excellent in mechanical properties.
SOLUTION: This compsn. is prep'd. by compounding 100 pts.wt. resin component comprising a rubber-modified styrene resin and a polyphenylene ether resin with 0.1-30 pts.wt. at least one phosphorus flame retardant selected from among organophosphorus compds. and red phosphorus and 1-30 pts.wt. aminotriazine sulfate compd., subject to the condition that the sum of the flame retardant and the sulfate compd. is 1.1-40 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-132693

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 51/04	L KY		C 08 L 51/04	L KY
C 08 K 3/02	L QN		C 08 K 3/02	L QN
5/3492			5/3492	
5/52	L KX		5/52	L KX
C 08 L 71/12	L QP		C 08 L 71/12	L QP

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-288846

(22) 出願日 平成7年(1995)11月7日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(72) 発明者 川辺 正直

神奈川県川崎市麻生区王禅寺2775-17

(72) 発明者 松田 高

神奈川県川崎市多摩区栗谷1-5-1

(72) 発明者 米谷 起一

神奈川県横浜市青葉区柿の木台19-15

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化合物を使用することなく高度の印刷・塗装性を持ち、機械的性質に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 成分: ゴム変性スチレン系樹脂と、(B) 成分: ポリフェニレンエーテル系樹脂の合計100重量部に対して、(C) 成分: 有機リン化合物及び赤リンから選ばれる1種又は2種以上の含リン難燃剤0.1~30重量部と(D) 成分: 硫酸アミノトリアジン化合物1~30重量部を含有し、(C) 成分と(D) 成分の合計量が1.1~40重量部の範囲にあることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分：ゴム変性スチレン系樹脂と、
 (B) 成分：ポリフェニレンエーテル系樹脂の合計100重量部に対して、
 (C) 成分：有機リン化合物及び赤リンから選ばれる1種又は2種以上の含リン難燃剤0.1～30重量部、
 (D) 成分：硫酸アミノトリアジン化合物1～30重量部を含有し、(C)成分と(D)成分の合計量が1.1～40重量部の範囲にあることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (D) 成分が硫酸メラミンである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分のゴム変性スチレン系樹脂のゲル含有量が20～80重量%であり、かつ分散ゴム粒子の重量平均粒子径が0.5～4μmである請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化合物を使用することなく優れた難燃性を有し、かつ高度の印刷・塗装性を持つ、機械的性質に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は成形性、寸法安定性、耐衝撃性、剛性、電気絶縁性等に優れていることから、家電部品、OA機器を始めとする多岐の分野で使用されている。近年、安全上これらの用途分野で難燃化の要請が高く、難燃性樹脂は大きな位置を占めている。スチレン系樹脂のような易燃性の樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が考案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤及び、必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には燃焼時にハロゲン化合物の分解により、人体に有害なガスを多量に発生する場合があるため、環境上問題であった。このためハロゲン系難燃剤を使用しないで難燃化する方法が検討されている。

【0003】かかる方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、含リン化合物、トリアジン骨格含有化合物よりなる難燃性樹脂組成物が特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、特開平5-287119号公報、特開平5-339417号公報に開示されている。しかしながら、これら各公報に於いて具体例として開示されているトリアジン骨格化合物はポリフェニレンエーテル系樹脂及び含リン化合物との間の相乗効果が低いことに起因して、成形性を向上させるために本来難燃性の高いポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量を低減すると、難燃性を維持するために難燃剤である含リン化合物及び／又はトリアジン

骨格含有化合物を多量に配合しなくてはならず、アイソット衝撃強度および荷重下たわみ温度といった物性の低下を招くという問題があった。

【0004】一方、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂からなる樹脂組成物は極性が不足しているために、冷熱サイクルテストを行うと接着力不足による印刷・塗膜の剥離といった不良現象を生じるケースがあった。さらに、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂からなる樹脂組成物に、従来の上記各公報等に於いて知られていたトリアジン骨格含有化合物を含リン化合物と共にブレンドすると、印刷・塗装性がさらに低下するという問題点があった。従って、従来開示されている技術に従ってトリアジン骨格化合物を添加すると難燃性が向上するものの、その改善効果は満足すべきものではなく、かつ印刷・塗装性の低下という問題点が解決されておらず、機械的性質の点でも満足すべきものはない。この様に、従来開示されている技術は工業的に実施する上で種々の問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようする課題】本発明の目的は、かかる現状に鑑み、ハロゲン化合物を使用することなく優れた難燃性を有し、かつ高度の印刷・塗装性を持つ、機械的性質に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、本発明者等は、ゴム変性スチレン系樹脂と、ポリフェニレンエーテル系樹脂との混合樹脂に対して、含リン難燃剤と硫酸アミノトリアジン化合物とを特定の範囲で配合することによって特異的に高度の難燃性を示し、ポリフェニレンエーテル系樹脂配合量低減時の物性低下を改善できるばかりでなく、印刷・塗装性が低いという問題点をも解決できることを見いだし、本発明を完成した。

【0007】即ち本発明は

(A) 成分：ゴム変性スチレン系樹脂と
 (B) 成分：ポリフェニレンエーテル系樹脂の合計100重量部に対して、
 (C) 成分：有機リン化合物及び赤リンから選ばれる1種又は2種以上の含リン難燃剤0.1～30重量部
 (D) 成分：硫酸アミノトリアジン化合物 1～30重量部を含有し、(C)成分と(D)成分の合計量が1.1～40重量部の範囲にあることを特徴とする難燃性樹脂組成物を提供するものである。

【0008】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の難燃性樹脂組成物は

(A) 成分：ゴム変性スチレン系樹脂
 (B) 成分：ポリフェニレンエーテル系樹脂
 (C) 成分：有機リン化合物及び赤リンから選ばれる1種又は2種以上の含リン難燃剤
 (D) 成分：硫酸アミノトリアジン化合物

を含有し、そのいずれの成分を欠いても、本発明の目的を達成することができない。上記(A)成分は樹脂組成物の主成分であり、樹脂組成物の強度保持の役割を果たす。本発明の(B)成分は(A)成分に耐熱性を付与すると共に(C)成分及び(D)成分と相乗的に難燃性を付与するための樹脂成分である。本発明の(C)成分及び(D)成分は主たる難燃剤成分であり、(B)成分と相乗的に作用して(A)成分に難燃性を付与するための成分である。

【0009】本発明で使用される(A)成分であるゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりもマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共に重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレン-プロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0010】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が0°C以下であることが好ましく、-30°C以下であることがより好ましい。ゴム状重合体の T_g が0°Cを越えると耐衝撃性が低下するので好ましくない。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-ブロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPD)を挙げることができるが、特にジエン系ゴムが望ましい。

【0011】なお、本発明で用いるゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子の構造は特に限定されるものではなく、サラミ構造を有するものや單一オクルージョン構造を有するものなどが代表的である。また、本発明の範囲を越えなければ、ゴムの平均粒子径分布が、小粒子部分と大粒子部分との2つ以上の山からなる粒子径分布を有するものであってもよい。さらに、これらのゴム重合体に対してマトリックス樹脂部と相溶性に優れる樹脂がグラフト共重合されていることが好ましいが、特に、本発明の範囲を越えない程度であれば、マトリックス樹脂部とゴム状重合体のドライブレンド物を、ヘンシェルミキサーやバンパリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の公知の混練機によって混練したものでもよい。

【0012】グラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、スチレンのほか、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン等の

α -アルキル置換スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を1種以上共重合してもよい。また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能なビニル系単量体成分を一種以上導入することができる。ここで、耐油性を高める必要のある場合には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を高める必要がある場合には、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド等のN-置換マレイミド単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共に重合可能なビニル系単量体の含量は0~40重量%である。

【0013】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は好ましくは1~60重量%、更に好ましくは5~25重量%である。そして、ビニル系芳香族単量体及びビニル系芳香族単量体と共に重合可能なビニル系単量体の混合物は好ましくは99~40重量%、更に好ましくは95~75重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなるので好ましくない。更に、本発明で(A)成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂の重量平均ゴム粒子径は0.5~4.0 μm の範囲にあることが好ましい。特に好ましくは1.0~3.0 μm の範囲である。重量平均ゴム粒子径が上記範囲内にあることが、(A)成分自体の衝撃強度を発現するばかりではなく、(A)成分と(D)成分との間の色剤による着色性に対する相乗効果を大きくするため、高度の難燃性と着色性及び機械物性のバランスをとる上で好ましい。

【0014】ここでいう、ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均ゴム粒子径とは、当該ゴム変性スチレン系樹脂ペレットをMEK/アセトンの50/50容量%の混合溶液を用いて、マトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解せしめた後、遠心分離器によって未溶解のゴム粒子部分と分離し、その後、DMF電解質溶液に適度な濃度で分散させたものを、コールターカウンター(コールター・マルチライザーII型)を使用して測定したものをいう。また、本発明で(A)成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂のゲル含量は20~80重量%が好ましく、22~60重量%がより好適である。特に好ましくは25~50重量%の範囲である。ゲル含量が上記範囲内であると、(A)成分自体の衝撃強度が高くなるばかりではなく、(A)成分と(D)成分との間の

色剤による着色性に対する相乗効果が大きくなるため、高度の難燃性と着色性及び機械物性のバランスが良好となるので好ましい。

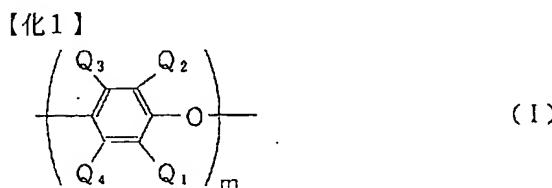
【0015】ここでいう、ゴム変性スチレン系樹脂のゲル含量とは、当該ゴム変性スチレン系樹脂ペレットをM EK/アセトンの50/50容量%の混合溶液を用いて、マトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解せしめた後、遠心分離器によって未溶解のゴム粒子部分と分離し、その後、60°Cで減圧乾燥し、ゴム変性スチレン系樹脂の元の重量を基準にして乾燥させたゲルの重量%をいう。

【0016】さらに、本発明で(A)成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度(0.4g/dl、トルエン溶液、30°C測定)は、0.3~1.2dl/gの範囲にあることが好ましく、0.5~1.0dl/gの範囲にあることがより好ましい。(A)成分の還元粘度が上記範囲内であると、

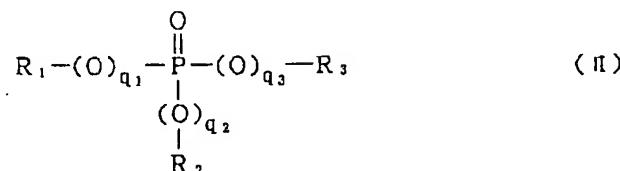
(A)成分の溶融滴下性が減少することに起因して、(A)成分と(B)成分、(C)成分及び(D)成分の間の相乗効果が大きくなるため、高度の難燃性を達成するための(C)成分及び(D)成分の配合量を低減することができ、機械物性を良好なものとすることができ好ましい。

【0017】(A)成分の配合量は、必要とする機械的強度、成形性、耐熱性に応じて決められる。具体的には、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部中、1~99重量部配合することが好ましく、40~95重量部配合することができより好ましく、60~90重量部配合することが特に好ましい。

【0018】次に、本発明に於いて(B)成分として配合されるポリフェニレンエーテル系樹脂は、下記一般式(I)



(式中、Q₁～Q₄は水素および炭化水素基からなる群からそれぞれ独立に選択され、mは30以上の整数を示す。)で表わされる単位を有する単独重合体または共重合体である。



(式中、R₁～R₃はそれぞれ炭化水素残基、q₁～q₃

【0019】かかるポリフェニレンエーテル系樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリエチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体等があげられる。特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は、あらゆる配合比率でポリスチレン系樹脂に対して相溶性を有する。

【0020】さらに、本発明で(B)成分として使用するポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量の尺度である還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30°C測定)は、0.2~0.7dl/gの範囲にあることが好ましく、0.3~0.6dl/gの範囲にあることがより好ましい。(B)成分の還元粘度が上記範囲内であると、成形加工性の向上、機械物性のバランスに優れ好ましい。(B)成分の配合量は、必要とする機械的強度、成形性、耐熱性に応じて決められる。具体的には、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部中、99~1重量部配合することが好ましく、60~5重量部配合することができより好ましく、40~10重量部配合することができ特に好ましい。

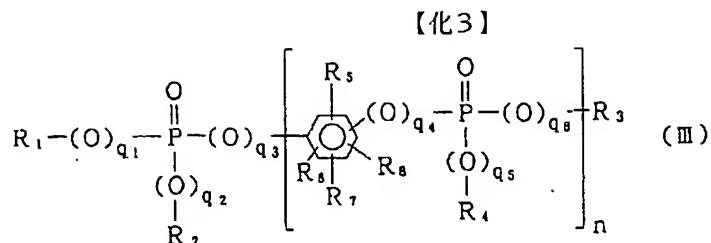
【0021】次に、(C)成分の難燃剤としては、有機リン化合物及び赤リンから選ばれる1種もしくは2種以上の含リン難燃剤が使用される。上記有機系リン含有化合物としては、トリフニルホスフェートに代表されるホスフェート類、トリフェニルホスファイトに代表されるホスファイト類などが挙げられるが、例えば下記一般式(II)～(V)で表される構造単位の少なくとも一つを有する化合物であることが好ましい。

【0022】

【化2】

3は0または1を示す。)

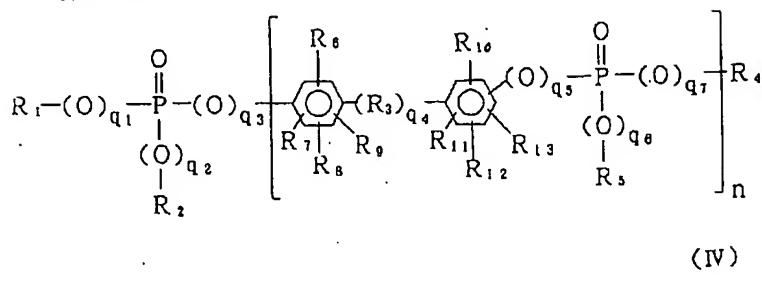
【0023】



(式中、R₁～R₄ はそれぞれ炭化水素基、R₅～R₈ は水素原子または炭化水素基、q₁～q₆ は0または1、nは重合度1～30の数を示す。)

【0024】

【化4】

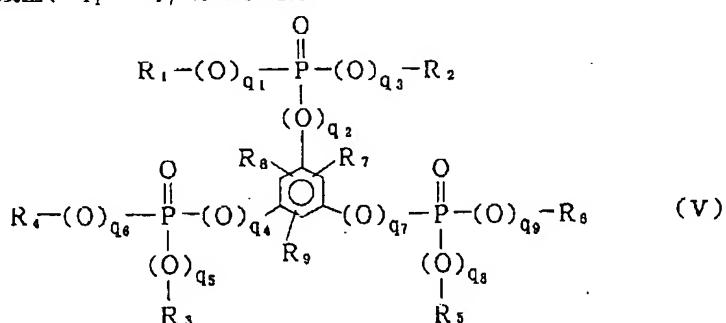


(式中、R₁、R₂、R₄、R₅ は炭化水素基、R₃ は-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-、-C-O-及び-O-から選ばれる基を示し、R₆～R₁₃は水素原子、または炭化水素基、q₁～q₇ は0または

1、nは重合度1～30の数を示す。)

【0025】

【化5】



(式中、R₁～R₆ はそれぞれ炭化水素基、R₇～R₉ は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基、q₁～q₉ は0または1を示す。)

【0026】これらの有機系リン含有化合物は、単独でも、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。本発明においては、有機系リン含有化合物として、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)などが好ましい。

【0027】また、本発明の(C)成分中の赤リンとは、通常の方法で製造された直後のもの、経時変化により黒リンを含有しているもの、未処理のもの、無機質及び/又は有機質で表面処理したもの、或いは黄リンを添加し粉碎して得られる赤リン等が用いられる。特に、無機質及び/又は有機質で表面処理して安定化した赤リンが安全性及び取り扱いの容易さの点で好適に使用される。表面処理された赤リンとしては、1)特開昭59-170176号公報に開示されているように水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、含水ケイ酸アルミニウム等の無機充填剤及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、2)特開昭51-105996号公報及び特開昭52-125489号公報に開示されているように、表面を熱硬化性樹脂で被覆処理したものの、3)水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、含水ケイ酸アルミニウム等の無機充填剤及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、4)水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、含水ケイ酸アルミニウム等の無機充填剤の被膜の上に熱硬化性樹脂で二重に被覆処理されたもの、5)特開昭63-69704号公報に開示されているように赤リンの無電解メッキを行ないニッケル等の金属の被膜によって被覆処理したものなどが好適に用いられる。

【0028】使用される赤リンの平均粒径は光沢のある外観の良好な成形品が得られることから 50 μm以下のものが好ましい。さらに、好ましくは0.01～30 μmのものであり、特に好ましくは0.1～15 μmのものである。(C)成分の配合量は、必要とする難燃性、耐熱性に応じて決められる。具体的には、(A)成

分と(B)成分の合計100重量部に対して、0.1~30重量部配合することが好ましく、3~25重量部配合することがより好ましく、5~20重量部配合することが特に好ましい。

【0029】本発明の(D)成分は本発明の特徴である印刷・塗装性及び難燃性を(A)成分に付与するための最も重要な成分であり、(B)成分及び(C)成分と併用添加されることが必須である。本発明の(D)成分として使用される硫酸アミノトリアジン化合物をこれまで特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、特開平5-287119号公報、特開平5-339417号公報に於いて知られている他のアミノトリアジン化合物で代替すると、1)難燃性の低下、2)印刷・塗装性の低下という問題点を生じ、本発明本来の目的を達することができないばかりでなく、色剤による着色性の低下、機械的性質の低下といった問題点も生ずるので好ましくない。

【0030】本発明の(D)成分である硫酸アミノトリアジン化合物の具体例としては、硫酸メラミン、硫酸アセトグアナミン、硫酸グアニルメラミン、硫酸メラム、硫酸メレム等とこれらの混合物を挙げることができる。これらの化合物の中で硫酸メラミンが難燃性、印刷・塗装性及び経済性の点で特に好ましい。(D)成分の硫酸アミノトリアジン化合物の平均粒径は光沢のある外観の良好な成形品が得られることから50μm以下のものが好ましい。さらに、好ましくは0.01~30μmのものであり、特に好ましくは0.1~10μmのものである。

【0031】本発明で使用される(D)成分の硫酸アミノトリアジン化合物として、所望により微粉碎処理に際して及び/又は処理後に、適当な分散剤、滑剤などを配合して、微粉碎物が再凝集粗大化するのを防いだものを使用することができる。このような分散剤の例としては、ホワイトカーボン、ステアリン酸アルカリ金属塩、脂肪酸アミドなどを例示することができる。また、所望により、微粉碎処理後に適当な表面処理たとえばカッピング剤処理を行なうことによっても再凝集を防止し、且つ樹脂との相溶性の向上を助長することができる。このような表面処理剤としてはシランカッピング剤、チタンカッピング剤、アルミニウムキレート剤などを例示することができる。

【0032】(D)成分の添加量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、1~30重量部であることが好ましく、さらに好ましくは3~25重量部、特に好ましくは5~20重量部である。(D)成分の添加量が上記範囲内にあることが樹脂の難燃化の効果を達成し、かつ、印刷・塗装性の改善効果と機械的物性のバランスを保持する上で好ましい。また、本発明では(C)成分と(D)成分とが相乗的に(B)成分と共に作用して、樹脂に難燃性を付与することから、

(C)成分と(D)成分の添加量の比率が高度の難燃性を発現するためには重要である。(C)成分と(D)成分の重量比率は(C)成分/(D)成分=10/90~90/10であることが好ましい。さらに好ましくは(C)成分/(D)成分=20/80~85/15である。特に好ましくは(C)成分/(D)成分=30/70~80/20である。

【0033】本発明の特徴は、(D)成分を用いることにより、(B)成分の存在下で(C)成分と相乗的に組成物の難燃性を向上させ、低い難燃剤添加量で高い難燃レベルを達成すると共に高度の印刷・塗装性を付与したことにある。すなわち、本発明によれば、スチレン系樹脂材料(A)成分の本来の性能、特徴を損なうことなく、優れた印刷・塗装性を付与し、さらに前述の高レベルの難燃化性能を付与した樹脂組成物を得ることができる。

【0034】次に、本発明の樹脂組成物に必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で(D)成分の効果を高める目的で(E)滴下防止剤を配合することができる。

(E)成分は本発明の樹脂組成物の成形品の印刷・塗装性、耐衝撃性及び着色性を大きく低下させずに難燃性を高め、かつドリッピング現象を改良する。(E)成分の含有量は、(A)~(D)成分の合計100重量部に対して、0~20重量部、好ましくは0.01~1.5重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部である。20重量部を超えると樹脂としての耐衝撃性および成形外観が損なわれる。

【0035】次に、本発明の難燃性樹脂組成物に必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で(F)滑剤を配合することができる。(F)成分は印刷・塗装性と難燃性を保持しつつ、流動性を向上させることにより、本発明の成形性を改良させる成分であるばかりでなく、

(A)成分の樹脂を可塑化させることにより本発明の(D)成分の分散性を改良して本発明の効果を向上させるための成分である。(F)成分として使用される滑剤としては、高級脂肪酸アミド化合物、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル化合物、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸金属塩などを挙げることができる。好ましくは、高級脂肪酸アミド化合物、高級脂肪酸エステル化合物及び高級脂肪酸金属塩である。

【0036】次に、本発明の難燃性樹脂組成物に必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で(C)成分及び(D)成分からなる群以外のハロゲン原子を含まない難燃剤を必要に応じて配合することができる。このような難燃剤としては、ポリホスファゼン、ポリリン酸アンモニウムなどの含リン含窒素化合物、メラミン、メラミンシアヌレートなどの窒素含有化合物、ほう酸亜鉛、メタほう酸バリウムなどのほう酸化合物、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物等が挙げられる。

【0037】本発明の難燃性樹脂組成物には樹脂の改質

を行なう目的で、必要に応じて通常の添加剤、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、表面改質剤、分散剤、可塑剤、有機錫化合物、光安定剤、加工助剤、発泡剤や硝子繊維、タルクなどの無機充填剤などを添加することができる。また、本発明の難燃性樹脂組成物には所望により本発明の効果を損なわない範囲で前記以外の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を添加することができる。

【0038】本発明における難燃性樹脂組成物の製造方法については、特に限定されないが、通常の方法、例えば押出機混練によるメルトブレンド等により製造することができる。このようにして得られた本発明の組成物を

ゴム変性スチレン系樹脂-A : ゴム含量	9.2重量%
重量平均ゴム粒子径	2.6 μm
ゲル含量	28重量%
還元粘度	0.75 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-B : ゴム含量	14.7重量%
重量平均ゴム粒子径	2.7 μm
ゲル含量	38重量%
還元粘度	0.71 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-C : ゴム含量	7.9重量%
重量平均ゴム粒子径	2.3 μm
ゲル含量	25重量%
還元粘度	0.78 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-D : ゴム含量	6.5重量%
重量平均ゴム粒子径	4.8 μm
ゲル含量	18重量%
還元粘度	0.70 d1/g

【0041】(B)成分のポリフェニレンエーテル(PPE)系樹脂として、下記のポリフェニレンエーテル樹脂を使用した。

PPE系樹脂-A : 30°C、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した還元粘度 η_{sp}/c が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

【0042】(C)成分の含リン難燃剤として、下記のものを使用した。

難燃剤-A : トリフェニルホスフェート

難燃剤-B : フェニルレゾルシンポリホスフェート

難燃剤-C : 赤リン、フェノール樹脂コート処理品、樹脂コート量: 15%、平均粒径: 10~15 μm

【0043】(D)成分の硫酸アミノトリアジン化合物として、下記のものを使用した。

トリアジン化合物-A : 硫酸メラミン、平均粒径: 15 μm

トリアジン化合物-B : 硫酸メラミン、平均粒径: 15 μm 、シランカップリング剤処理品(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2%)

トリアジン化合物-C : 硫酸メラミン、平均粒径: 3 μm

トリアジン化合物-D : 硫酸ベンゾグアナミン、平均粒

例えば、射出成形、押出成形又は圧縮成形することにより、難燃性、機械的性質、耐水性に優れた成形品が得られる。

【0039】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお以下の実施例で使用した(A)~(F)各成分は次の特性を有するものである。

【0040】(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂として、下記HIPS(ハイインパクトポリスチレン樹脂)を使用した。

ゴム変性スチレン系樹脂-A : ゴム含量	9.2重量%
重量平均ゴム粒子径	2.6 μm
ゲル含量	28重量%
還元粘度	0.75 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-B : ゴム含量	14.7重量%
重量平均ゴム粒子径	2.7 μm
ゲル含量	38重量%
還元粘度	0.71 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-C : ゴム含量	7.9重量%
重量平均ゴム粒子径	2.3 μm
ゲル含量	25重量%
還元粘度	0.78 d1/g
ゴム変性スチレン系樹脂-D : ゴム含量	6.5重量%
重量平均ゴム粒子径	4.8 μm
ゲル含量	18重量%
還元粘度	0.70 d1/g

径: 15 μm

【0044】(E)成分の滴下防止剤として、下記のフッ素系樹脂を使用した。

滴下防止剤-A : 三井デュポンフロロケミカル(株)製、テフロン6-J

(F)成分の滑剤として、下記の滑剤を使用した。

滑剤-A : エチレンビスステアリン酸アミド

【0045】なお、実施例、比較例における測定は以下の方法を用いて行なった。

(1)印刷・塗装性

印刷・塗装性の評価は、温熱サイクルテスト後のシルクスクリーン印刷の密着性の強さから、評価を行った。評価は、まずポリスチレン用の印刷インキを用いて、射出成形により作成した160mm×160mm×3mmの平板上にシルクスクリーン印刷を行い、90°Cで1時間乾燥させた後、さらに室温下で1日放置した。このように作成された試験片を23°C、60RH% (相対湿度) 条件に設定された恒温・恒温器の中に入れ、この条件で1時間保持した後、5°C/分の速度で-40°Cまで降温させた。-40°Cで2時間保持した後、5°C/分の速度で60°Cまで昇温させた。60°Cで2時間保持した後、5°C/分の速度で23°Cまで降温させた。

【0046】そして、恒温・恒湿器より試験片を取り出し、次にカッターでこの平板上の印刷面に基盤目状のキズを付けてからセロハンテープを貼り、指の力で充分に押して密着させた後、表面より45°の角度で一気に引張ることによって、その印刷面の剥離状況から目視により評価した。

○：印刷面の剥離が全く生じない。

△：印刷面が僅かに剥離する。

×：印刷面が広い範囲で剥離する。

【0047】(2) 着色性

着色性の評価は樹脂組成物100重量部に濃紺系の着色剤を1重量部添加して得た成形品の着色性を目視により観察し、下記の基準により判定した。

○：濃紺色。

△：やや白みがかった濃紺色。

×：白みがかった濃紺色。

【0048】(3) アイゾット衝撃値

ASTM-D256に準拠した方法で23°Cで測定した(Vノッチ、1/4インチ試験片)。

(4) 荷重下たわみ温度(DTUL)

ASTM-D648に準拠した方法で測定した(1/4インチ試験片)。

(5) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法及びHB(Horizontal Burning)法により、試験片の肉厚(1/8インチ、1/12インチ及び1/16インチ)に応じて評価し、V0、V1、V2及びHBグレードを決定した。

【0049】表1～4に示す各成分を、池貝鉄工所(株)製の30mmΦ-2軸押出機を用いて、シリンダー温度220～280°Cの条件で混練し、目的のスチレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを予備乾燥した後、日本製鋼所(株)製100t射出成形機及び日精樹脂(株)製40t100t射出成形機を使用して試験片を作成し、印刷・塗装性、着色性、アイゾット衝撃値、難燃性の評価を行った。表1～4にその結果を示す。

【0050】

【表1】

	実施例-1	比較例-1	比較例-2
(A) 成分 スチレン系樹脂-A	60重量部	60重量部	60重量部
(B) 成分 PPE系樹脂-A	40重量部	40重量部	40重量部
(C) 成分 難燃剤-A	15重量部	15重量部	21重量部
(D) 成分 トリアジン化合物-A	6重量部		
(E) 成分 滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部
(その他) 成分 メラミンシアヌレート		6重量部	
印刷・塗装性	○	×	×
着色性	○	×	△
アイゾット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf·cm/cm)	9.1	5.3	9.5
DTUL(°C)	81	77	71
難燃性(1/8"厚)	V0	V1	V0
難燃性(1/12"厚)	V0	V2	V2
難燃性(1/16"厚)	V0	V2	V2

【0051】

【表2】

	実施例-2	実施例-3	実施例-4
(A) 成分			
スチレン系樹脂-B	60重量部	60重量部	60重量部
スチレン系樹脂-C			
スチレン系樹脂-D			
(B) 成分			
PPG系樹脂-A	40重量部	40重量部	40重量部
(C) 成分			
阻燃剤-A	15重量部	15重量部	15重量部
(D) 成分			
トリアジン化合物-A	6重量部	6重量部	6重量部
(F) 成分			
滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部
印刷・塗装性	○	○	○
着色性	○	○	△
アイソット衝撃値 (ノッチ付き)	12.1	7.8	5.5
(kgf·cm/cm)			
DTUL (°C)	80	82	81
難燃性 (1/8"厚)	V0	V0	V0
難燃性 (1/12"厚)	V0	V0	V0
難燃性 (1/16"厚)	V0	V0	V1

【0052】

【表3】

	実施例-5	実施例-6	実施例-7	実施例-8
(A) 成分				
スチレン系樹脂-A	60重量部	70重量部	75重量部	70重量部
(B) 成分				
PPG系樹脂-A	40重量部	30重量部	25重量部	30重量部
(C) 成分				
阻燃剤-B	15重量部	15重量部	10重量部	13重量部
阻燃剤-C			1重量部	
(D) 成分				
トリアジン化合物-A	6重量部	8重量部	9重量部	6重量部
(E) 成分				
滴下防止剤-A				0.1重量部
(F) 成分				
滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部	1重量部
印刷・塗装性	○	○	○	○
着色性	○	○	○	○
アイソット衝撃値 (ノッチ付き)	9.6	8.3	7.5	10.1
(kgf·cm/cm)				
DTUL (°C)	85	80	79	84
難燃性 (1/8"厚)	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/12"厚)	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/16"厚)	V0	V0	V0	V0

【0053】

【表4】

	実施例-9	実施例-10	実施例-11
(A) 成分 スチレン系樹脂-A	60重量部	60重量部	60重量部
(B) 成分 PPE系樹脂-A	40重量部	40重量部	40重量部
(C) 成分 難燃剤-B	15重量部	15重量部	15重量部
(D) 成分 トリアジン化合物-B トリアジン化合物-C トリアジン化合物-D	6重量部	6重量部	8重量部
(F) 成分 溶剤-A	1重量部	1重量部	1重量部
印刷・塗装性	○	○	○
着色性	○	○	○
アイソット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf·cm/cm)	10.2	10.7	8.5
D T U L (°C)	83	85	84
難燃性(1/8"厚)	VO	VO	VO
難燃性(1/12"厚)	VO	VO	VO
難燃性(1/16"厚)	VO	VO	VO

【0054】

【発明の効果】以上説明した本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を使用することなく優れた難燃性を有し、かつ高度の印刷・塗装性を持つ、機械的性質に優

れた難燃性樹脂組成物である。従って、この組成物は家電機器、OA機器等の広い分野に於いて使用されるプラスチック材料として極めて有用なものである。